

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05310871 A**(43) Date of publication of application: **22.11.93**

(51) Int. Cl.

C08F299/02
C08F 2/50
G03B 21/62
G03F 7/004
G03F 7/027
G03F 7/027
G03F 7/028

(21) Application number: **04147009**(22) Date of filing: **13.05.92**(71) Applicant: **NIPPON KAYAKU CO LTD**

(72) Inventor: **NAKAYAMA KENJI**
AIZAWA HIROE
OZAKI TORU
YOKOSHIMA MINORU

**(54) ULTRAVIOLET-CURABLE RESIN COMPOSITION
FOR TRANSMISSION TYPE SCREEN AND
CURED ARTICLE THEREOF**

or higher, 5-30wt.% urethane (meth)acrylate, 35-65wt.%
monofunctional reactive monomer, 10-30wt.%
difunctional reactive monomer, and 0.1-15wt.%
photopolymer initiator.

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide a UV-curable resin compsn.
which has a high refractive index, is excellent in
adhesion to a substrate, and gives a cured article
excellent in releasability, duplicability of a mold, restoring
properties, and scratch resistance.

CONSTITUTION: The compsn. comprises 7-35wt.%
bisphenol A epoxy (meth) acrylate with a mol.wt. of 1,000

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-310871

(43)公開日 平成5年(1993)11月22日

(51)Int. Cl.	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C08F299/02	MRR	7442-4J		
2/50	MDK	7442-4J		
G03B 21/62		7316-2K		
G03F 7/004	S21			
7/027	S13			

審査請求 未請求 請求項の数2 (全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-147009	(71)出願人	0.00004086 日本化薬株式会社 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
(22)出願日	平成4年(1992)5月13日	(72)発明者	中山 建二 埼玉県大宮市東門前1-2-622
		(72)発明者	相沢 ひろえ 東京都北区志茂4-4-12 アークマン ション203
		(72)発明者	尾崎 徹 埼玉県北葛飾郡鎌倉町桜田3-8
		(72)発明者	横島 実 茨城県取手市井野2291

(54)【発明の名称】透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物及びその硬化物

(57)【要約】

【目的】高屈折率で、基材に対する密着性に優れ、離型性、型再現性、復元性、耐擦傷性に優れた硬化物を与える透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物を提供する。

【構成】分子量1000以上のビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート(A)7~35重量%、ウレタン(メタ)アクリレート(B)5~30重量%、1官能反応性単量体(C)35~65重量%、2官能反応性単量体(D)10~30重量%及び光重合開始材(E)0.1~15重量%を含有することを特徴とする透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】分子重1000以上のビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート(A)7~35重量%、ウレタン(メタ)アクリレート(B)5~30重量%、1官能反応性単量体(C)35~65重量%、2官能反応性単量体(D)10~30重量%及び光重合開始剤(E)0.1~15重量%を含有することを特徴とする透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物。

【請求項2】請求項1に記載の樹脂組成物の硬化物

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はビデオプロジェクター、プロジェクションテレビなどに使用するフレネルレンズ、レンチキュラーレンズなどの透過型スクリーンに適用している紫外線硬化型樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、この種のレンズは、プレス法、キャスト法等の方法により成形されていた。前者のプレス法は加熱、加圧、冷却のサイクルで製造するため生産性が悪かった。又、後者のキャスト法は金型にモノマーを流し込んで重合するため製作時間が長くなるとともに金型が多数個必要のために、最近ではレンズ型と透明樹脂基材(例えば、ポリカーボネート、塩ビ、ポリエステル、アクリル、スチレン等)との間にレンズ部形成用の紫外線硬化型樹脂液を介させ紫外線を照射してレンズ部を一体的に硬化させる方法が盛々提案されている。

(例えば、特開昭61-177215、特開昭61-248707、特開昭61-248708、特開昭63-163330、特開昭63-167301、特開昭63-199302、特開昭64-69335等を参照)

【0003】

【発明が解決しようとする課題】レンズ型と透明樹脂基材との間に紫外線硬化型樹脂を介らせてレンズ部を形成する技術においては、レンズ部と透明樹脂基材との間に十分な密着性が得られないことが多い。とりわけ、透明性や耐候性に優れ、この種の材料として好適とされているメタクリル樹脂を含有する樹脂を基材として用いた場合、紫外線硬化型樹脂との密着性が不十分であるため密着性を高めることが強く望まれている。又プロジェクションテレビなどの透過型の要求に対応した提案はなされていない。

【0004】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するため、本発明者は鋭意研究の結果、紫外線による硬化が速く、樹脂基材、特にメタクリル樹脂に対し密着性に優れ、又その硬化物が高屈折率である樹脂組成物を見出し本発明を完成するに至った。即ち、本発明は分子重1000以上のビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート(A)7~35重量%、ウレタン(メタ)アクリレート(B)5~30重量%、1官能反応性単量体

(C)35~65重量%、2官能反応性単量体(D)10~30重量%及び光重合開始剤(E)0.1~15重量%を含有することを特徴とする透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物及びその硬化物に関する。

【0005】本発明で使用する分子重1000以上のビスフェノールA型エポキシ(メタ)アクリレート(A)の具体例としては、例えばビスフェノールA型エポキシ樹脂(例えば、油化シェルエポキシ(株)製、エビコート1001(エポキシ当量450~500)、エビコート1003(エポキシ当量670~770)、エビコート1004(エポキシ当量875~975)等を挙げることができる。)と(メタ)アクリル酸を反応させることにより得ることができ、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対して(メタ)アクリル酸を好ましくは約0.7~1.5当量、特に好ましくは約0.9~1.1当量となる比で反応させ、反応時に希釈剤として(C)成分である1官能反応性単量体(例えば、ジシクロペンタジエンオキシエチル(メタ)アクリレート(日立化成(株)製、FA-512A、FA-512M)テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、カルビトール(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、N-ビニルピロリドン、フェニルポリエチキシ(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェニルグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート、N-ビニルグリタックタム、アクリロイルホルモリン、O-フェニルフェノールのポリエトキシ(メタ)アクリレート、P-フェニルフェノールのポリエトキシ(メタ)アクリレート、O-フェニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリプロモベンジル(メタ)アクリレート等)を使用するのが好ましい。反応を促進させるために触媒(例えば、トリエチルアミン、ベンジルジメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、トリフェニルスチレン、トリフェニルフォスフィン等)を使用するのが好ましく、触媒の使用量は反応原料混合物に対して0.1~10重量%の範囲で使用するのが好ましい。反応中の重合を防止するために重合防止剤(例えば、メトキノン、ハイドロキノン、フェノシアジン等)を使用するのが好ましく、その使用量は、反応原料混合物に対して0.01~1重量%の範囲で使用するのが好ましい。反応温度は通常60~150℃であり、反応時間は通常5~60時間である。

【0006】本発明の樹脂組成物中、(A)成分の使用量は7~35重量%の範囲であり、35重量%以上使用すると樹脂組成物の粘度が高くなり、塗布性が悪くなる。又、7重量%以下の場合には基材との密着性が悪くなり又組成物の屈折率も低くなる。

【0007】ウリタン(メタ)アクリレート(B)の具

【0008】

【0009】

【0010】

【0011】

【0012】

【0013】

【0014】

【0015】

【0016】

【0017】

3

体例は、例えば、ポリオール化合物と有機ポリイソシアネートとヒドロキシル基含有(メタ)アクリル酸エステルとを実質的にNCO基を含まない所まで反応せしめる事によって得られる。ポリオール化合物の代表的なものとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタジオール、1,3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、トリシクロデカンジメチロール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン等のポリオール、ポリプロピレングリコール、ビスフェノールAのポリエトキシジオール、ポリテトラメチレングリコール、プロピレングリコール変成ポリテトラメチレングリコール等のポリエーテルポリオール、前記ポリオールに ϵ -カプロラクトン又はバレロラクトンが付加した化合物、又は、前記ポリオールをアルコール成分としてアジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸等の二塩基酸及びその無水物からなるポリエステルポリオール及びポリカーボネートポリオール等を挙げることができる。

[0008] 有機ポリイソシアネートの代表的なものとしては、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート等の脂族ジイソシアネート及びヘキサメチレンジイソシアネート、2,2'-トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等の脂族ジイソシアネートがある。ポリオール化合物と有機ポリイソシアネートとのウレタン化反応におけるその使用比率は、ポリオール化合物の水酸基の1当量に対して有機ポリイソシアネートのイソシアネート基の1.1~2.0当量が好ましい。特に好ましくは1.5~2.0当量である。このウレタン化反応は当業者に公知の手順に行うことができる。このウレタン化反応の反応温度は通常常温~100℃、好ましくは50~80℃である。そして、次に(メタ)アクリレート化反応においては、前記ウレタン化反応で得られた末端イソシアネート基を有する化合物のイソシアネート基の1当量に対してヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルのOH基の0.9~1.5当量が好ましく、特に好ましくは1.0~1.1当量を使用する。ヒドロキシル基を有する(メタ)アクリル酸エステルの代表例としては、 β -ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、 β -ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。この反応には、反応中のラジカル重合によるゲル化を防ぐために反応混合物に通常50~2000ppmのハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、P-メトキシフェノール

4

ル、P-ペンゾキノン等の重合禁止剤を添加しておくことが好ましい。又、このアクリレート化反応の反応温度は、通常常温~100℃、好ましくは50~80℃である。かかるイソシアネート基と水酸基との反応は無触媒で進行するが、例えばトリエチルアミン、ジブチルチンジラウレート、ジブチルチンジアセテート等の慣用の触媒を使用することが好ましい。

[0009] 本発明の樹脂組成物中、(B)成分の使用量は5~30重量%の範囲であり、30重量%以上、使用すると組成物の粘度が高くなり塗布性が問題となり、又、基材との密着性が悪くなる。5重量%以下の場合には、耐擦傷性が悪くなる。

[0010] 1官能反応性単量体(C)の具体例は、前記したとおりであり、特に好ましいものとしては、例えばフェニルグリシジルエーテルのアクリレート(日本たばこ(株)製、KAYARAD R-128H、N-ビニルピロリドン、フェノキシエチルアクリレート、フェニルポリエトキシアクリレート(n=1~4)、ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート、O-フェニルフェノールのポリエトキシアクリレート(n=1~4)、トリプロフェニルオキシエチルアクリレート等の屈折率の高いものを挙げることができる。

[0011] 本発明の樹脂組成物中、(C)成分の使用量は35~65重量%の範囲であり、65重量%以上使用すると組成物の硬化物の膜強度、復元性、耐擦傷性が悪くなり、35重量%以下の場合には、基材との密着性が悪くなる。

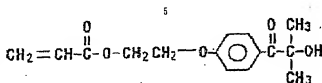
[0012] 2官能反応性単量体(D)成分の具体例としては、例えばビスフェノールAのポリエトキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールFのポリエトキシ(メタ)アクリレート、テトラプロモビスフェノールAのポリエトキシ(メタ)アクリレート、ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールの ϵ -カプロラクトン付加物のジ(メタ)アクリレート等を挙げることができる。特に好ましいものとしては、ビスフェノールAのポリエトキシアクリレート等の屈折率の高いものを挙げることができる。

[0013] 本発明の樹脂組成物中、(D)成分の使用量は10~30重量%の範囲であり、30重量%以上使用すると基材との密着性が悪くなり、10重量%以下の場合には、樹脂組成物の硬化物の膜強度、耐擦傷性が悪くなる。

[0014] 光重合開始剤(E)としては、例えば

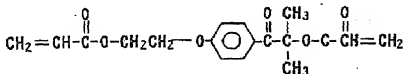
[0015]

[化1]



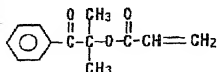
[0016]

[化2]



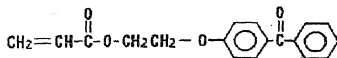
[0017]

[化3]



[0018]

[化4]



[0019]等の共重合性光重合開始剤やベンゾイン、ベンジル、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-メチル-1-(4-(メチルチオ)フェニル)-2-モルフォリノプロパン-1-オン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tertiarybutylアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、アセトフェノジメチルケタール、ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、ミヒラズケトン等を用いることができる。これらは単独または2種以上を組合せて用いることができる。更に、このような光重合開始剤(E)はN, N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N-ジメチルアミノ安息香酸イソamilエステル、トリエタノールアミン、トリエチルアミンの様な公知慣用の光増感剤を単独または2種以上を組合せて用いることができる。

[0020]本発明の樹脂組成物中、(E)成分の使用量は0.1~15重量%の範囲であり、15重量%以上使用しても硬化性の改良はそれほど見られない。又、0.1重量%以下の場合には、硬化性が十分ではない。

[0021]本発明の樹脂組成物は前記(A)、

(B)、(C)、(D)、及び(E)成分の各成分を溶解、混合して得ることができる。本発明の樹脂組成物は、前記成分以外に、3官能以上の反応性単量体(例えば、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート等)、離型剤、消泡剤、レベリング剤、光安定剤、酸化防止剤、重合禁止剤、難燃剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等も併用することができる。

[0022]本発明の樹脂組成物の硬化物は従来に従い、本発明の樹脂組成物に紫外線を照射することにより得ることができる。具体的には本発明の透過型スクリーン用紫外線硬化型樹脂組成物を、例えば、フレネルレンズ又はレンチキュラーレンズの形状を有するスタンパー上に塗布し、該紫外線硬化型樹脂組成物の層を敷け、その層の上に透明樹脂基板を接合させ、次いでその状態で該透明樹脂基板側から高圧水銀灯などにより、紫外線を照射して該樹脂組成物を硬化させた後、該スタンパーから剥離する。この様にして通常屈折率(25℃)が1.55以上、好ましい条件下では1.56以上を有したフレネルレンズ或いはレンチキュラーレンズ等の透過スクリーンが得られる。

[0023]

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明する。実施例中の評価は次の方法で行った。

(1) 離型性：硬化した樹脂を金型より離型させる時の難易

○・・・金型からの離型性が良好

△・・・離型性がやや困難

×・・・離型性が困難或は型のこりがある

(2) 型再現性: 硬化した紫外線硬化性樹脂層の表面形状と金型の表面形状を観察した。

○・・・再現性良好

×・・・再現性不良

(3) 密着性: 透明メタクリル樹脂系基板上に紫外線硬化性樹脂組成物を膜厚 $200\mu\text{m}$ 、幅 20mm 、長さ 150mm に塗布し、次いで高圧水銀灯($80\text{W}/\text{cm}$ 、オゾンレス)で $500\text{mj}/\text{cm}^2$ の照射を行い硬化させテストピースを作成し、剥離強度の測定を行った。(剥離強度の測定法: 引張試験機でメタクリル樹脂系基板上の硬化した樹脂膜の90度剥離強度を測定した。(剥離スピード $100\text{mm}/\text{分}$)

◎・・・剥離強度 $2\text{kg}/\text{cm}$ 以上

○・・・剥離強度 $1\sim 2\text{kg}/\text{cm}$

△・・・剥離強度 $0.5\sim 1\text{kg}/\text{cm}$

×・・・剥離強度 $0.5\text{kg}/\text{cm}$ 以下

【0024】(4) 復元性: 硬化した紫外線硬化性樹脂層の金型より離型した面に直径 10mm の金属丸棒を強く押しつけた後、面についた丸棒の跡が完全に消失するまでの時間を測定した。

◎・・・瞬時に消失した

○・・・60秒以内に消失した

△・・・1～60分の間に消失した

×・・・消失しない

(5) 耐擦傷性: 硬化した紫外線硬化性樹脂層の金型より離型した面にメタクリル樹脂系基板(巾 100mm 、長さ 100mm 、厚さ 2.5mm)を腹に強く押しつけながら約 100mm の間隔を1往復約1秒のスピードで10往復させた後、面についた傷を観察した。

◎・・・傷がまったく認められない

○・・・スジ状の傷が数本認められる

△・・・部分的に帯状の傷が認められる

×・・・全面的に帯状の傷が認められる

(6) 屈折率(25℃): 硬化した紫外線硬化性樹脂層の屈折率(25℃)を測定

【0025】実施例1～4、比較例1～4

表1に示すような組成(数値は重量部を示す)の紫外線硬化性樹脂組成物をフレネルレンズ金型と厚さ 2.5mm のメタクリル樹脂系基板との間に注入し、常法により紫外線を照射して硬化させフレネルレンズを得た。

20 【0026】

表 1

		実 施 例				比 較 例			
		1	2	3	4	1	2	3	4
EP-1004AA	*1	15	18.5	10	18.5	5.5		15	10
KAYARAD R-114	*2						18.5		
ウレタンアクリレートA	*3	15	9			20	9	15	
ウレタンアクリレートB	*5			20	15				4
KAYARAD R-128H	*4	15	16	15	15	18.5	16	15	15
KAYARAD R-564	*6	10	9	15	15		9	19	15
KAYARAD OPP-2	*7				15				
PA-512A	*8	15	18.5				18.5	15	
KAYARAD TC-101	*9		3				3		
トリプロモフェニルオキシ									
エチルアクリレート		12	9	15		18	9	12	15
BPE-10	*10	14	15	25	21.5	33	15	5	39
N-ビニルピロリドン		4	2			5	2	4	
イルガキュア184	*11	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3	3.3
LA-82	*12	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
SH-3749	*13	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
視の物性									
粘度(25℃)CP5		2200	2000	3500	3700	2400	1300	1200	1800
屈折率(25℃)		1.531	1.530	1.545	1.548	1.530	1.510	1.528	1.540
硬化物の物性									
離型性		○	○	○	○	○	○	×	○
密着性		○	○	○	○	×	×	○	×
型再現性		○	○	○	○	○	○	○	○
復元性		○	○	○	○	×	×	○	○
耐擦傷性		○	○	○	○	×	×	×	○
屈折率(25℃)		1.531	1.550	1.565	1.568	1.550	1.530	1.548	1.560

【0027】注 *1 EP-1004AA:ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シエルエポキシ(株)製、エビコート1004、エポキシ当量900)とアクリル酸を反応させた分子量1000以上のビスフェノールA型エポキシアクリレート

*2 KAYARAD R-114:日本化薬(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シエルエポキシ(株)製、エビコート828、エポキシ当量180)のエポキシアクリレート

*3 ウレタンアクリレートA:ポリエステルジオール(株)クラレ製、クラボールP-1010;分子量1000)1モルとトリレンジイソシアネート2モルの反応物に2.05モルの2-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させたウレタンアクリレート

*4 KAYARAD R-128H:日本化薬(株)製、フェニルグリシジルエーテルのアクリレート

*5 ウレタンアクリレートB:ビスフェノールAポリエポキシジオール(n=10)1モルとトリレンジイソシアネート2モルの反応物に2.05モルの2-ヒドロキシエチルアクリレートを反応させたもの

【0028】*6 KAYARAD R-564:日本化薬(株)製、フェニルポリエポキシアクリレート

*7 KAYARAD OPP-2:日本化薬(株)

製、O-フェニルフェノールのポリエポキシアクリレート

*8 FA-512A:日立化成(株)製、ジシクロペンタジエンオキシエチルアクリレート

*9 KAYARAD TC101:日本化薬(株)製、テトラヒドロフルフリルアクリレート

*10 BPE-10:ビスフェノールAポリエポキシアクリレート(nの平均は10)

*11 イルガキュア-184:チバ・ガイギー社製、光重合開始剤

*12 LA-82:旭電化(株)製、光安定剤

*13 SH-3749:信越シリコン(株)製、レベリング剤

【0029】表1から明らかなように、本発明の樹脂組成物の硬化物は、離型性、型再現性、密着性、復元性、耐擦傷性に優れ、屈折率(25℃)は1.55以上の高屈折率であった。

【0030】

【発明の効果】本発明の樹脂組成物の硬化物は、高屈折率で、基材に対する密着性に優れ、離型性、型再現性、復元性、耐擦傷性に優れ透過型スクリーンに適している。

フロントページの続き

(51)Int. Cl.

識別記号 庁内整理番号
515

FI

技術表示箇所